

**(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**

**(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual**
Oficina internacional



**(43) Fecha de publicación internacional
9 de Septiembre de 2005 (09.09.2005)**

PCT

**(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/082826 A1**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C07C 51/02, 63/26**
- (21) Número de la solicitud internacional:**
PCT/IB2004/000257
- (22) Fecha de presentación internacional:**
27 de Enero de 2004 (27.01.2004)
- (25) Idioma de presentación:** español
- (26) Idioma de publicación:** español
- (71) Solicitante e**
- (72) Inventor: FREGOSO-INFANTE, Arturo, Guadalupe** [MX/MX]; Playa Langosta No. 162, Col. Marte, Deleg. Iztacalco, Mexico, D. F. 08830 (MX).
- (72) Inventores; e**
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):** VEGA-RANGEL, Roxanna [MX/MX]; Leopold Beristain No. 19, Circuito Actores, Cd. Satélite, Mexico, D.F. 53100 (MX). FIGUEROA-GOMEZ-CRESPO, Mari-cruz [MX/MX]; Uxmal No. 26, Col. Narvarte, Mexico, D.F. 03020 (MX).
- (74) Mandatario: ROMERO-MIRANDA, José, Antonio;** Becerril, Coca & Becerril, S.c., Thiers No. 251, Pisos 9 Al 14, Col. Anzúres, Deleg. Miguel Hidalgo (MX).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- con reivindicaciones modificadas

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: CHEMICAL METHOD FOR RECYCLING POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) WASTES

(54) Título: PROCEDIMIENTO QUÍMICO DE RECICLADO DE POLIETILENTEREFALATO (PET) DE DESHECHO

WO 2005/082826 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method for chemically recycling PET wastes involving a saponification reaction stage wherein the PET waste particles react with stoichiometric or overstoichiometric amounts of a metal strong base in an alcohol reaction medium, said reaction being carried out at the boiling point thereof and, preferably at atmospheric pressure, thereby obtaining a reaction product in the form a terephthalic acid salt, a base metal and an ethylene glycol incorporated into the alcohol reaction medium. Said invention makes it possible to obtain, by means of said reaction, the ethylene glycol, terephthalic acid and the salts thereof which are very high commercial value products.

(57) Resumen: La presente invención esta relacionada con un procedimiento para el reciclado químico de PET de desecho que comprende entre otras etapas, una etapa de reacción de saponificación, en donde partículas de PET de desecho se hacen reaccionar con cantidades estoquiométricas o en exceso de una base fuerte de un metal en un medio de reacción alcoholílico, la reacción siendo llevada a cabo a la temperatura de ebullición del medio alcoholílico y, de manera preferida a presión atmosférica, obteniendo como productos de reacción una sal de ácido tereftálico con el metal de la base y etilenglicol que se incorpora al medio de reacción alcoholílico; a partir de esta reacción es posible obtener etilenglicol, ácido tereftálico y sales del mismo que son productos de alto valor comercial.

**"PROCEDIMIENTO QUÍMICO DE RECICLADO DE POLIETILENTEREFALATO (PET)
DE DESCHO"**

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención está relacionada con las técnicas utilizadas en la Industria Química para la recuperación de productos químicos a partir de materiales poliméricos de desecho, y más particularmente, está relacionada con un procedimiento químico de reciclado de polietilenterefalato (PET) de desecho.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

En la actualidad, los poliésteres son ampliamente usados en muchos productos de consumo humano, entre los poliésteres más conocidos se encuentra el polietilenterefalato, mejor conocido como PET, que es un poliéster saturado de ácido tereftálico y etilenglicol.

20

En los años recientes, el consumo de PET ha tenido un gran auge, muy particularmente porque dicho compuesto se utiliza intensivamente en la fabricación de contenedores para distintos productos líquidos, entre ellos agua y otras bebidas embotelladas. Se estima que el consumo mundial de PET asciende a más de trece millones de toneladas repartidas en tres grandes mercados que son el textil, el de cintas de video y el de la industria del embalaje y de los contenedores, donde se fabrican principalmente botellas para bebidas.

25

En relación con lo anterior, el PET se ha utilizado particularmente en la fabricación de botellas para bebidas debido a sus características de bajo peso, gran resistencia, baja permeabilidad a los gases y, sobretodo, porque el PET no tiene efectos nocivos para la salud humana.

30

A pesar de las ventajas enunciadas anteriormente en cuanto al uso del PET, de manera paralela este material ocasiona problemas ambientales, toda vez que cuando las botellas de PET son desechadas ocupan un gran volumen y se degradan muy lentamente debido a que tienen una gran resistencia a los agentes atmosféricos y biológicos, por lo que ahora, se ha llegado a catalogar al PET como un agente contaminante.

35

En consecuencia de dichos problemas ecológicos y en conjunto de consideraciones económicas, en el arte previo, se ha contemplado el reciclado del PET y otros poliésteres mediante distintas técnicas y procedimientos, entre ellos se encuentra el más simple y que es conocido como "reciclado de materiales" que consiste en colectar,

limpiar, moler y granular el polímero de desperdicio para luego incorporarlo en la producción de distintos artículos que no tienen que cumplir con altos estándares de calidad y/o de pureza, por lo cual, este tipo de reciclado tiene un campo de aplicación ciertamente limitado.

5 Por otra parte, también existe el "reciclado químico" (despolimerización) que consiste en romper las cadenas poliméricas del poliéster. En este sentido, en el arte previo se pueden encontrar una gran cantidad de procedimientos químicos para la despolimerización del PET u otros poliésteres, dichos procedimientos se pueden clasificar en cuatro grupos principales que son: a) glicólisis, b) alcohólisis, c) hidrólisis y d) saponificación.

10 En torno a la glicólisis, ésta consiste en degradar al poliéster mediante dioles tal como el etilenglicol a condiciones de temperatura de entre 180° a 250°C. Cuando se descompone PET mediante este procedimiento, los productos obtenidos son principalmente el bis(hidroxietil)tereftalato (BHET) y el etilenglicol (EG) que se incorpora al medio reaccionante. Como se puede observar, una de las desventajas de la glicólisis, es que se requiere alcanzar temperaturas elevadas para llevarla al cabo, involucrando naturalmente un consumo de energía importante a escala industrial.

15 Un ejemplo de descomposición por glicólisis, puede encontrarse en la solicitud de Patente Europea Serie No. 1,227,075 A1 que describe un método de recuperación de tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol a partir de un poliéster, particularmente PET. Vale la pena mencionar que en el método descrito en este documento se contempla el uso de un catalizador de despolimerización de poliésteres en etilenglicol, la reacción toma lugar a una temperatura de entre 175° a 190°C y presiones que van de 1 a 5 atmósferas (0.1 a 0.5 MPa).

20 25 Por lo que respecta a la alcohólisis, el poliéster se degrada mediante alcoholes, principalmente metanol, en donde la despolimerización se lleva al cabo a condiciones de temperatura de entre 200° y 300°C y con presiones que se encuentran entre 2 a 300 atmósferas, lo cual representa una desventaja, toda vez que se necesitan equipos que puedan soportar dicha presión. Por otra parte, al descomponer el PET, los principales 30 productos obtenidos con este procedimiento son el tereftalato de dimetilo (DMT) y el etilenglicol (EG).

35 Un proceso de metanólisis puede encontrarse descrito en la Patente Norteamericana Serie No. 5,051,528 en el cual el PET se disuelve en oligómeros de ácido tereftálico y etilenglicol para luego tratarlos con metanol, obteniendo así el DMT y etilenglicol.

En relación con la despolimerización por hidrólisis, en ella se contempla la ruptura del enlace éster por medio de iones OH. Asimismo, en la hidrólisis se contemplan las siguientes variantes:

- 5 i) Hidrólisis alcalina o básica, en la que para descomponer el poliéster se utiliza un álcali, típicamente NaOH, en un medio acuoso y la reacción se lleva al cabo a altas temperaturas y presiones; asimismo, en otros casos el medio de reacción es etilenglicol;
- 10 ii) Hidrólisis neutra, en esta variante la reacción se lleva al cabo utilizando agua a altas temperaturas; y
- 15 iii) Hidrólisis ácida, en la cual el poliéster se descompone utilizando principalmente ácido sulfúrico concentrado.

Un ejemplo de hidrólisis alcalina se puede encontrar en la patente Europea No. Serie No. 0 973 715 B1 en la cual el PET es calentado en una solución acuosa a temperaturas que van desde 150° hasta 280°C con un agente reactivo seleccionado del grupo de bicarbonatos de amónico y metales alcalinos.

Finalmente, en la despolimerización por saponificación, el PET es fundido para tratarlo con bases fuertes como hidróxido de potasio o hidróxido de sodio a temperaturas superiores a los 200°C.

En relación con todo lo anteriormente expuesto, es conveniente hacer mención del procedimiento de despolimerización de PET mencionado en la Patente Norteamericana Serie No. 6,580,005 B1, que particularmente provee un proceso orientado a tratar de evitar las desventajas presentes en los procesos tradicionales de despolimerización de PET. Particularmente, en dicho documento se describe un método para la recuperación de ácido tereftálico a partir de un producto pulverizado de PET de desecho, el cual comprende; (a) un paso de reacción de descomposición, donde los productos pulverizados de PET de desecho son sometidos continuamente a una reacción de descomposición en etilenglicol y en presencia de un álcali que se encuentra en una proporción equimolar o en exceso con relación al PET, de tal manera que la sal de ácido tereftálico y el etilenglicol pueden ser obtenidos continuamente; (b) un paso de separación sólida-líquida, disolución y remoción de impurezas, donde el etilenglicol es separado de la sal de ácido tereftálico de la reacción de descomposición de ácido tereftálico y etilenglicol, y la sal de ácido tereftálico se disuelve en agua, mientras que las impurezas insolubles son removidas; (c) un paso de neutralización/cristalización, en el que la solución de dicha sal de ácido tereftálico se neutraliza con ácido de manera que el ácido tereftálico puede ser cristalizado; (d) un paso de lavado/separación sólida-líquida, en donde la masa de los cristales de ácido tereftálico es sometida a una separación

sólida-líquida de manera que los cristales de ácido tereftálico pueden ser obtenidos y lavados; y, (e) una etapa de secado/pulverización donde los cristales de ácido tereftálico son lavados secados y pulverizados.

Del procedimiento citado en el párrafo anterior se puede hacer notar nuevamente que en el paso de la reacción de descomposición es necesario alcanzar temperaturas elevadas, particularmente del orden de entre los 130° y 180°C, y como se deja ver a partir de los ejemplos incluidos en la solicitud, se deben alcanzar temperaturas en el rango de 180° a 190°C para propiciar el rompimiento de las cadenas de PET. Asimismo, es importante resaltar que antes de la reacción de descomposición, se contempla llevar al cabo una etapa de calentamiento previa en donde el PET pulverizado es calentado a temperaturas que van de los 100° hasta los 140°C, o una etapa de degradación térmica llevada al cabo a temperaturas del orden de los 290° a los 330°C. Como se puede observar, en estas etapas previas también es necesario alcanzar temperaturas elevadas.

Otra desventaja importante en el procedimiento mencionado anteriormente, es el uso de carbonato de sodio como el álcali utilizado en la reacción de descomposición, ya que este compuesto provoca que en la etapa de reacción de descomposición se genere dióxido de carbono, ocasionando un aumento en la presión del reactor, por lo cual este equipo deber estar diseñado para soportar tales condiciones de presurización.

De todo lo anterior, se puede resumir que los procedimientos de descomposición química conocidos en el arte previo presentan desventajas importantes, específicamente, porque los procedimientos incluyen una etapa de reacción de despolimerización que se realiza a altas temperaturas y/o altas presiones, lo cual los hacen poco atractivos desde el punto de vista económico por su gran consumo de energía o por requerir equipos que soporten altas presiones, en consecuencia existe una gran necesidad de desarrollar procedimientos que independientemente de su eficacia sean económicamente atractivos.

Por consecuencia de lo anterior, se ha buscado suprimir los inconvenientes que presentan los procedimientos de descomposición química de PET conocidos en el arte previo, desarrollando un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, el cual incluye una etapa de reacción de despolimerización (saponificación) que es llevada al cabo a temperaturas menores a aquellas de las reacciones de despolimerización de los procedimientos del arte previo, dicha etapa de saponificación siendo llevada al cabo adicionalmente a presión atmosférica o incluso presiones mayores. Los productos recuperados bajo el procedimiento pueden ser reutilizados como materia prima.

OBJETOS DE LA INVENCIÓN

Teniendo en cuenta los defectos de la técnica anterior, es un objeto de la presente invención proveer un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, el cual es práctico y sencillo, y, sin embargo, sumamente eficaz para la recuperación de compuestos con alto valor comercial a partir de PET de desecho, ya que incluye una etapa de reacción de despolimerización (saponificación) que es llevada al cabo a temperaturas bajas y de manera preferida a presión atmosférica.

Un objeto adicional de la presente invención es proveer un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, el cual permita obtener altos porcentajes de conversión en la degradación de PET.

Es un objeto más de la presente invención, el proveer un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, en el cual, después de la etapa de reacción de saponificación se logran recuperar como productos etilenglicol, ácido tereftálico o sales del mismo, mediante etapas posteriores a la reacción de saponificación, dichos compuestos recuperados pudiendo ser utilizados nuevamente como materia prima.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Se ha encontrado sorprendentemente que el PET puede ser despolimerizado mediante una reacción de saponificación llevada al cabo a temperaturas definidas por el punto de ebullición de un medio de reacción alcohólico, dichas temperaturas siendo más bajas en comparación con aquellas descritas en cualquiera de las reacciones de despolimerización de los procedimientos del arte previo, dicha etapa de saponificación siendo llevada al cabo de manera preferida a presión atmosférica, siendo posible también realizarla a presiones mayores. La reacción de saponificación puede ser seguida por una serie de etapas a fin de recuperar etilenglicol, ácido tereftálico o sales del mismo, que son compuestos de alto valor comercial.

Ahora bien, el procedimiento químico de reciclado de PET de desecho que se describe de conformidad con una modalidad particularmente específica de la presente invención, el cual debe considerarse como ilustrativo más no limitativo de la misma, comprende las etapas de:

a) Una etapa de reacción de saponificación, en la cual partículas de PET de desecho se hacen reaccionar con cantidades estequiométricas, o bien, en exceso, de una base fuerte de un metal en un medio de reacción alcohólico, en donde la reacción es llevada a la temperatura de ebullición del medio de reacción alcohólico, obteniendo como productos de reacción una sal de ácido tereftálico con el metal de la base y etilenglicol que se incorpora al medio de reacción alcohólico. En una modalidad preferida la etapa de

reacción de saponificación se realiza a presión atmosférica, pudiendo ser realizada también a presiones mayores que la presión atmosférica.

b) Una etapa de separación de dicha sal de ácido tereftálico, en donde la misma es separada del medio de reacción alcohólico;

5 c) Una etapa de formación de ácido tereftálico, en donde a partir de la sal de ácido tereftálico de la etapa (b) se obtiene ácido tereftálico, haciendo reaccionar dicha sal con un ácido más fuerte que el ácido tereftálico para formar y precipitar este último en forma de cristales;

10 d) Una etapa de separación sólido-líquido, en donde el ácido tereftálico precipitado en la etapa (c) es separado del medio donde fue cristalizado; y,

e) Una etapa de recuperación de etilenglicol, en donde a partir del medio de reacción separado en la etapa (b), el etilenglicol y el medio de reacción alcohólico son separados y recuperados.

15 En relación con el procedimiento anterior, se puede mencionar que las partículas de PET de desecho son obtenidas de cualquier fuente, tal como botellas y envases de bebidas usados, así como también pueden estar en cualquiera de sus formas conocidas, es decir, en forma de película, fibra, y similares, etc.

20 En la etapa de reacción de saponificación, la base que se utiliza para hacer reacción con el PET se selecciona del grupo que consiste de hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos, utilizándose en una modalidad preferida hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH).

25 Por lo que respecta al medio de reacción alcohólico en donde se lleva al cabo la reacción de saponificación, el mismo se encuentra formado esencialmente por: un alcohol monohídrico o polihídrico, una mezcla de alcoholes monohídricos, una mezcla de alcoholes polihídricos o una mezcla de alcoholes monohídricos y polihídricos. En una modalidad particular de la presente invención, el medio de reacción alcohólico se encuentra formado por un alcohol monohídrico seleccionado de alcoholes de 1 a 8 átomos de carbono, primarios, secundarios o terciarios, lineales o ramificados, o una mezcla de los mismos. En una modalidad preferida, se prefiere utilizar como medio de reacción alcohólico una mezcla de metanol/etanol en una relación 20/80 en volumen.

30 Por lo que respecta a la etapa de separación de la sal de ácido tereftálico, en una modalidad alternativa del procedimiento químico de reciclado de la presente invención, se contempla que cuando el medio de reacción alcohólico es inmiscible en agua, dicha etapa de separación comprende las etapas de: i) enfriar la mezcla de reacción a una temperatura menor a 90°C; ii) adicionar una cantidad suficiente de agua al medio de reacción para disolver la sal de ácido tereftálico, con lo cual se forman dos fases, a saber,

una fase acuosa en la que se encuentra disuelta la sal de ácido tereftálico, y una fase orgánica que consta del medio de reacción alcohólico en el que se encuentra incorporado el etilenglicol; y, iii) una etapa de separación líquido-líquido, en la que la fase acuosa que contiene el ácido tereftálico es separada de la fase orgánica. Posteriormente, dicha fase acuosa separada es sometida a la etapa (c) de formación de ácido tereftálico, mientras que la fase orgánica separada es sometida a la etapa (e) de recuperación de etilenglicol.

En otra modalidad alternativa del procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de la presente invención, se tiene contemplado que cuando el medio alcohólico es miscible en agua, la etapa de separación de la sal de ácido tereftálico comprende las etapas de: i) enfriar opcionalmente la mezcla de reacción de la etapa (a) de reacción de saponificación; ii) filtrar la mezcla de reacción para separar los cristales formados de la sal de ácido tereftálico del medio de reacción alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol; y, iii) lavar los cristales separados con un solvente orgánico para remover los residuos del medio alcohólico y del etilenglicol que pudieran estar impregnados en la sal de ácido tereftálico. Posteriormente, la sal de ácido tereftálico separada es sometida a la etapa (c) de formación de ácido tereftálico, mientras que el medio alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol es sometido a la etapa (e) de recuperación del mismo.

El solvente es seleccionado de entre metanol, etanol, acetona, diclorometano, cloroformo, u otros solventes orgánicos volátiles miscibles con el medio de reacción alcohólico.

Por otra parte, y con relación a la etapa de formación de ácido tereftálico a partir de la sal de ácido tereftálico que ha sido separada, esta última se hace reaccionar con un ácido más fuerte que el ácido tereftálico, tal como ácido sulfúrico concentrado ó ácido clorhídrico hasta obtener en el medio donde se lleva al cabo esta reacción un pH ácido, logrando con ello precipitar cristales de ácido tereftálico. Estos cristales son posteriormente separados en la etapa (d) de separación sólido-líquido, preferiblemente mediante un proceso de filtración, y después son lavados y purificados mediante los numerosos procedimientos que existen en el arte previo, con lo cual se logra obtener ácido tereftálico que puede ser utilizado como materia prima.

Es muy importante hacer notar que en el procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de la presente invención, se contempla como un objetivo la recuperación del etilenglicol formado durante la reacción de saponificación, y para ello, una vez que se han separado los cristales de la sal de ácido tereftálico en la etapa (b) el medio reacción alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol es sometido a un proceso de destilación u otros procesos conocidos en el arte previo de separación

líquido -líquido, de tal manera que una vez realizada tal separación, se recuperan de manera separada el etilenglicol y el medio alcohólico que pueden volver a ser utilizados como materia prima.

El procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de la presente invención, será más claramente ilustrado por medio de los ejemplos que a continuación se describen, los cuales se presentan con propósitos meramente ilustrativos, pero no limitativos de la invención.

EJEMPLO 1

Una botella de PET de desecho fue cortada en pequeños pedazos, 3g de dichos pedazos fueron colocados en un matraz de bola de 100 ml y fueron mezclados con 1.5g de NaOH en escamas y 30ml de octanol. La mezcla fue calentada con agitación constante y mantenida a temperatura de reflujo (aproximadamente 183 °C) durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla reaccionante se dejó enfriar y se agregaron 50 ml de agua al matraz para disolver los sólidos presentes (tereftalato de sodio), posteriormente el contenido del matraz fue filtrado para determinar la cantidad de PET que no reaccionó, la cual, en este caso, fue nula. El líquido filtrado, una fase acuosa y una fase orgánica, fue vertido en un embudo de separación, en donde ambas fases fueron separadas. Posteriormente, a la fase acuosa se le agrego ácido clorhídrico concentrado hasta tener un pH ácido, logrando precipitar el ácido tereftálico, el cual fue filtrado, lavado y secado, el peso del producto obtenido indicó un rendimiento de 96%. El producto obtenido se caracterizó por espectroscopia IR, siendo su espectro idéntico a aquel reportado en la literatura para el ácido tereftálico.

EJEMPLO 2

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido, pero ahora utilizando 20ml de etilenglicol en la reacción, después de haber calentado la mezcla y mantenida a una temperatura de 183°C durante 5 minutos, se dejó enfriar y el contenido del matraz fue filtrado para separar el etilenglicol del tereftalato de sodio formado en la reacción. El precipitado (sal) fue lavado con etanol para recuperar el etilenglicol que quedó impregnado al precipitado. El peso del tereftalato de sodio fue de 3.2g, que indica un 98% de rendimiento. Al líquido del lavado se le evaporó el etanol para recuperar el etilenglicol que pudo volverse a utilizar.

EJEMPLO 3

El procedimiento del ejemplo 1 fue nuevamente repetido, pero ahora utilizando 20ml de hexanol, la mezcla fue calentada y mantenida a una temperatura de 147°C durante 15 minutos, posteriormente se dejó enfriar. El contenido del matraz fue filtrado para separar la fase líquida del tereftalato de sodio formado, el cual fue lavado con acetona para recuperar el hexanol y el etilenglicol que quedaron impregnados al precipitado. La sal obtenida fue disuelta en agua sin que se observaran restos de PET de desecho. Al líquido de lavado se le evaporó la acetona para recuperar el hexanol y etilenglicol.

EJEMPLO 4

En un matraz de bola fueron puestos a reaccionar 1g de PET cortado en pequeños pedazos y 0.5g de NaOH, utilizando como medio de reacción 10ml de 1-pentanol, la temperatura de reacción fue de 124°C, temperatura que fue mantenida durante 10 min. La mezcla de reacción fue tratada con 12ml de agua para disolver el precipitado blanco formado (tereftalato de sodio) con lo cual se formaron dos fases, una fase orgánica y una fase acuosa. Ambas fases fueron separadas en un embudo de separación, la fase acuosa fue posteriormente filtrada para eliminar las impurezas insolubles. Una vez filtrada la fase acuosa, fue tratada con ácido sulfúrico hasta obtener un pH aproximado de 2, logrando precipitar el ácido tereftálico. El precipitado blanco obtenido fue filtrado y lavado con agua para posteriormente ser secado. El peso del ácido tereftálico obtenido fue de 0.83g indicando un 96% de rendimiento.

EJEMPLO 5

El procedimiento del ejemplo 4 fue repetido, pero ahora utilizando 7ml de 1-butanol en la reacción de saponificación, la cual fue llevada al cabo a 108 °C durante 15 minutos. Una vez que el ácido tereftálico fue cristalizado y secado, se obtuvieron de 0.83g de este compuesto, es decir, se logró obtener un 96% de rendimiento.

EJEMPLO 6

En un reactor de vidrio de 500ml se pusieron a reaccionar 30g de PET molido de desperdicio con 15g de NaOH en 150ml de 1-propanol a condiciones de temperatura de 89°C durante 15 minutos y manteniendo una agitación mecánica vigorosa. La mezcla reaccionante obtenida fue filtrada en un filtro de malla para eliminar las partículas residuales. El líquido filtrado fue puesto a reaccionar con ácido clorhídrico concentrado para formar y precipitar el ácido tereftálico, posteriormente la mezcla así obtenida fue

filtrada recuperando del precipitado el ácido tereftálico y del filtrado, por destilación, fueron recuperados 1-propanol y el etilenglicol. El peso de los residuos del PET fue de 1.1g indicando un 96% de conversión.

5

EJEMPLO 7

1g de PET se cortó en pequeños pedazos, los cuales fueron puestos a reaccionar durante 5 minutos con 0.5g de NaOH y 7ml de una mezcla 1-pentanol/etanol 40/60 en volumen, a una de 78 °C. A la mezcla reaccionante se le agregaron 12ml de agua para disolver el precipitado (tereftalato de sodio), formando dos fases. La mezcla resultante fue filtrada y el residuo fue lavado y secado con el objetivo de conocer el grado de conversión de PET. El residuo de PET pesó 0.02g indicando un 98% de conversión. La fase acuosa fue tratada con ácido sulfúrico, logrando precipitar el ácido tereftálico, el cual posteriormente fue filtrado, lavado y pesado. La recuperación del ácido tereftálico de la solución acuosa fue mayor al 95%.

15

EJEMPLO 8

El procedimiento del ejemplo 7 fue repetido, pero ahora usando 7ml de etanol, la reacción de saponificación fue realizada a 73 °C y durante 15 minutos. Al término de la reacción se adicionó agua para disolver la sal de ácido terfetálico formada, posteriormente este mezcla fue filtrada para separar el PET que no reaccionó, que en este caso fueron 0.31g, indicando un 69% de conversión. El filtrado fue tratado posteriormente con ácido sulfúrico para recuperar el ácido tereftálico.

25

EJEMPLO 9

El procedimiento del ejemplo 7 fue nuevamente repetido, pero ahora usando 7ml de metanol a 59 °C durante 20 minutos. Al término de la reacción de saponificación se adicionó agua en una cantidad suficiente para disolver la sal de ácido tereftálico formada, posteriormente el contenido del matraz fue filtrado para separar los residuos de PET que no reaccionaron, los cuales, en esta caso pesaron 0.25g, indicando un 75% de conversión. El filtrado fue tratado posteriormente con ácido sulfúrico para recuperar el ácido tereftálico.

30

Es muy importante mencionar que los ejemplos anteriores fueron llevados al cabo en la Ciudad de México localizada a una altitud de 2240 metros sobre el nivel del mar, siendo la presión atmosférica de 550mm de mercurio (0.74 atmósferas), por lo que las temperaturas de ebullición del medio alcohólico fueron menores a aquellas conocidas para condiciones de presión atmosférica de 760 mm de mercurio (1 atmósfera).

De conformidad con lo anteriormente descrito, se podrá observar que el procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de la presente invención, permite una descomposición química de dicho compuesto mediante una reacción de saponificación realizada a temperaturas inferiores a cualquiera de las reacciones de despolimerización reportadas en el arte previo y, de manera preferida siendo realizada a presión atmosférica. Asimismo, dependiendo del alcohol utilizado se obtienen rendimientos de hasta el 96%. Por lo tanto, será evidente para cualquier experto en la materia que las modalidades del procedimiento químico de descomposición química del PET descritas anteriormente, son únicamente ilustrativas más no limitativas de la presente invención, ya que son posibles numerosos cambios de consideración en sus detalles, pero sin apartarse del alcance de la invención.

Aún cuando se han ilustrado y descrito ciertas modalidades de la invención, debe hacerse hincapié en que son posibles numerosas modificaciones a la misma, como pueden ser la elección del medio alcohólico, la base utilizada en la reacción de saponificación y la presión en la cual se desarrolla dicha reacción, así como los métodos mediante los cuales es posible recuperar etilenglicol, ácido tereftálico y sales de este último compuesto, entre otros. Por lo tanto, la presente invención no deberá considerarse como restringida excepto por lo que exija la técnica anterior, así como por el alcance de las reivindicaciones anexas.

NOVEDAD DE LA INVENCION
REIVINDICACIONES

1.-Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) una etapa de reacción de saponificación, en la cual partículas de PET de desecho se hacen reaccionar con cantidades estequiométricas o en exceso, de una base fuerte de un metal en un medio de reacción alcohólico, en donde la reacción es llevada al cabo a la temperatura de ebullición del medio de reacción alcohólico, obteniendo como productos de reacción una sal de ácido tereftálico con el metal de la base y etilenglicol que se incorpora al medio de reacción alcohólico;

b) una etapa de separación de dicha sal de ácido tereftálico del medio de reacción alcohólico;

c) una etapa de formación de ácido tereftálico, en donde a partir de la sal de ácido tereftálico de la etapa (b) se obtiene ácido tereftálico haciendo reaccionar dicha sal con un ácido más fuerte que el ácido tereftálico para formar y precipitar este último en forma de cristales;

d) una etapa de separación sólido-líquido, en donde el ácido tereftálico precipitado en la etapa (c) es separado del medio donde fue cristalizado; y,

e) una etapa de recuperación de etilenglicol, en donde a partir del medio de reacción separado en la etapa (b), el etilenglicol y el medio de reacción alcohólico son separados y recuperados.

2.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque las partículas de PET de desecho son obtenidas de cualquier fuente, tal como botellas y envases de bebidas usados, así como estar en cualquiera de sus formas conocidas, tal como película, fibra, y similares.

3.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la etapa de reacción de saponificación se lleva al cabo a presión atmosférica.

4.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la base que se utiliza en la etapa de reacción de saponificación se selecciona del grupo que consiste de hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos.

5.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado además porque la base utilizada es hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH).

6.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el medio de reacción alcohólico en la etapa de reacción de saponificación se encuentra formado esencialmente por; un alcohol monohídrico o polihídrico, una mezcla de alcoholes monohídricos, una mezcla de alcoholes polihidricos o una mezcla de alcoholes monohídricos y polihídricos.

7.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque el medio de reacción alcohólico se encuentra formado por un alcohol monohídrico seleccionado de alcoholes de 1 a 8 átomos de carbono, primarios, secundarios o terciarios, lineales o ramificados, o una mezcla de los mismos.

8.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado además porque el medio de reacción alcohólico es una mezcla de metanol/etanol en una relación 20/80 en volumen.

9.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque cuando el medio de reacción alcohólico es inmiscible en agua, la etapa (b) de separación de la sal de ácido tereftálico comprende las etapas de: i) enfriar la mezcla de reacción a una temperatura menor a 90°C; ii) adicionar una cantidad suficiente de agua al medio de reacción para disolver la sal de ácido tereftálico formándose dos fases, una fase acuosa en la que se encuentra disuelta la sal de ácido tereftálico, y una fase orgánica que consta del medio de reacción alcohólico en el que se encuentra incorporado el etilenglicol; y, iii) una etapa de separación líquido-líquido, en la que la fase acuosa que contiene el ácido tereftálico es separada de la fase orgánica; en donde dicha fase acuosa separada es sometida posteriormente a la etapa (c) de formación de ácido tereftálico, mientras que la fase orgánica separada es sometida a la etapa (e) de recuperación de etilenglicol.

10.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque cuando el medio alcohólico es miscible en agua, la etapa de (b) de separación de la sal de ácido tereftálico comprende las etapas de: i) enfriar opcionalmente la mezcla de reacción de la etapa (a) de reacción de saponificación; ii) filtrar la mezcla de reacción para separar los cristales formados de la sal de ácido tereftálico del medio de reacción alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol; y, iii) lavar los cristales separados con un solvente orgánico miscible con el medio de reacción alcohólico para remover los residuos del medio alcohólico y del etilenglicol que pudieran estar impregnados en la sal de ácido tereftálico; en donde la sal de ácido tereftálico es sometida posteriormente a la etapa (c) de formación de ácido

tereftálico, mientras que el medio alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol es sometido a la etapa (e) de recuperación del mismo.

11.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado además porque el solvente orgánico es seleccionado entre metanol, etanol, acetona, diclorometano y cloroformo.

12.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque en la etapa (c) de formación de ácido tereftálico se emplea ácido sulfúrico concentrado o ácido clorhídrico hasta obtener en el medio donde se lleva al cabo esta reacción un pH ácido, logrando con ello precipitar cristales de ácido tereftálico.

13.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque en la etapa (d) de separación sólido-líquido los cristales de ácido tereftálico son separados del medio donde fueron cristalizados mediante un proceso de filtración, para posteriormente ser lavados y purificados.

14.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque en la etapa (e) de recuperación del etilenglicol el medio de reacción alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol es sometido a un proceso de destilación, logrando así separar y recuperar el etilenglicol del medio de reacción alcohólico.

AMENDED CLAIMS

[received by the International Bureau on 19 August 2004 (19.08.04);
original claims 1-11 replaced by new claims 1-11 (3 pages)]

1.-Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, caracterizado
5 porque comprende las etapas de:

a) una etapa de reacción de saponificación, en la cual partículas de PET de desecho se hacen reaccionar con cantidades estequiométricas o en exceso, de una base fuerte de un metal en un medio de reacción alcohólico inmiscible en agua, en donde la reacción es llevada al cabo alrededor de la temperatura de ebullición del medio de reacción alcohólico y a presión atmosférica, obteniendo como productos de reacción una sal de ácido tereftálico con el metal de la base y etilenglicol que se incorpora al medio de reacción alcohólico;

b) una etapa de separación de dicha sal de ácido tereftálico del medio de reacción alcohólico que comprende los pasos de: i) enfriar la mezcla de reacción a una temperatura menor a 90°C; ii) adicionar una cantidad suficiente de agua al medio de reacción para disolver la sal de ácido tereftálico formándose dos fases, una fase acuosa en la que se encuentra disuelta la sal de ácido tereftálico, y una fase orgánica que consta del medio de reacción alcohólico en el que se encuentra incorporado el etilenglicol; y iii) una etapa de separación líquido-líquido, en la que la fase acuosa que contiene el ácido tereftálico es separada de la fase orgánica;

c) una etapa de formación de ácido tereftálico, en donde a partir de la sal de ácido tereftálico de la etapa (b) se obtiene ácido tereftálico haciendo reaccionar dicha sal con un ácido más fuerte que el ácido tereftálico para formar y precipitar este último en forma de cristales;

d) una etapa de separación sólido-líquido, en donde el ácido tereftálico precipitado en la etapa (c) es separado del medio donde fue cristalizado; y,

e) una etapa de recuperación de etilenglicol, en donde a partir de la fase orgánica del medio de reacción separado en la etapa (b), el etilenglicol y el medio de reacción alcohólico son separados y recuperados.

30 2.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el medio de reacción alcohólico se encuentra formado por un alcohol monohídrico seleccionado de alcoholes de 4 a 8 átomos de carbono, primarios, secundarios o terciarios, lineales o ramificados, o una mezcla de los mismos.

35 3.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho, caracterizado porque comprende las etapas de:

- a) una etapa de saponificación, en la cual partículas de PET de desecho se hacen reaccionar con cantidades estequiométricas o en exceso, de una base fuerte de un metal en un medio de reacción alcohólico miscible en agua, en donde la reacción es llevada al cabo alrededor de la temperatura de ebullición del medio de reacción alcohólico, obteniendo como productos de reacción una sal de ácido tereftálico con el metal de la base y etilenglicol que se incorpora al medio de reacción alcohólico;
- b) una etapa de separación de dicha sal de ácido tereftálico del medio de reacción alcohólico que comprende los pasos de i) enfriar opcionalmente la mezcla de reacción de la etapa (a) de reacción de saponificación; ii) filtrar la mezcla de reacción para separar los cristales formados de la sal de ácido tereftálico del medio de reacción alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol; y, iii) lavar los cristales separados con un solvente orgánico miscible con el medio de reacción alcohólico para remover los residuos del medio alcohólico y del etilenglicol que pudieran estar impregnados en la sal de ácido tereftálico;
- c) una etapa de formación de ácido tereftálico, en donde a partir de la sal de ácido tereftálico de la etapa (b) se obtiene ácido tereftálico haciendo reaccionar dicha sal con un ácido más fuerte que el ácido tereftálico para formar y precipitar este último en forma de cristales;
- d) una etapa de separación sólido-líquido, en donde el ácido tereftálico precipitado en la etapa (c) es separado del medio donde fue cristalizado; y
- e) una etapa de recuperación de etilenglicol, en donde a partir del medio de reacción separado en la etapa (b), el etilenglicol y el medio de reacción alcohólico son separados y recuperados.

25 4.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado además porque el solvente orgánico es seleccionado entre metanol, etanol, propanol, acetona, diclorometano y cloroformo.

30 5.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado además porque el medio de reacción alcohólico se encuentra formado por un alcohol monohídrico seleccionado de alcoholes de 1 a 3 átomos de carbono, primarios o secundarios, o una mezcla de los mismos.

35 6.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado además porque las partículas de PET de desecho son obtenidas de cualquier fuente, tal como botellas y envases de bebidas usados, así como estar en cualquiera de sus formas conocidas, tal como película, fibra, y similares.

7.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado además porque la base que se utiliza en la etapa de reacción de saponificación se selecciona del grupo que consiste de hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos.

5 8.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado además porque la base utilizada es hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH).

10 9.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado además porque en la etapa (c) de formación de ácido tereftálico se emplea ácido sulfúrico concentrado o ácido clorhídrico hasta obtener en el medio donde se lleva al cabo esta reacción un pH ácido, logrando con ello precipitar cristales de ácido tereftálico.

15 10.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado además porque en la etapa (d) de separación sólido-líquido los cristales de ácido tereftálico son separados del medio donde fueron cristalizados mediante un proceso de filtración, para posteriormente ser lavados y purificados.

20 11.- Un procedimiento químico de reciclado de PET de desecho de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado además porque en la etapa (e) de recuperación del etilenglicol el medio de reacción alcohólico donde se encuentra incorporado el etilenglicol es sometido a un proceso de destilación, logrando así separar y recuperar el etilenglicol del medio de reacción alcohólico.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ IB 2004/000257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C07C 51/02, C07C 63/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 822834 A (PITAT, J. et al.) 04.11.1959, the whole document.	1-14
X	KARAYANNIDIS, G. P. et al. Poly(ethylene terephthalate). Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis. Advances in Polymer Technology, 2002, Vol. 21, Nº 4, pages 250-259.	1-14
X	HU, L.- C. et al. Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) in Mixed Media of Nonaqueous Alcohol and Ether. Study on Recycling of Poly(ethylene terephthalate). Polymer Journal, 1997, Vol. 29, Nº 9, pages 708-712.	1-14
X	US 6580005 B1 (YAZAKI, J. et al.) 17.06.2003, the whole document.	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 17, 2004 (17.05.2005)

Date of mailing of the international search report

June 23, 2004 (23.06.2005)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

SPTO

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ IB 2004/000257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 822834 A	04.11.1959	NONE	-----
US 6580005 B1	17.06.2003	JP 2001151709 A KR 2001051935 A DE 10058773 A US 2003225299 A1	05.06.2001 25.06.2001 16.08.2001 04.12.2003
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ IB 2004/000257

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C07C 51/02, C07C 63/26

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	GB 822834 A (PITAT, J. et al.) 04.11.1959, todo el documento.	1-14
X	KARAYANNIDIS, G. P. et al. Poly(ethylene terephthalate). Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis. Advances in Polymer Technology, 2002, Vol. 21, Nº 4, páginas 250-259.	1-14
X	HU, L.- C. et al. Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) in Mixed Media of Nonaqueous Alcohol and Ether. Study on Recycling of Poly(ethylene terephthalate). Polymer Journal, 1997, Vol. 29, Nº 9, páginas 708-712.	1-14
X	US 6580005 B1 (YAZAKI, J. et al.) 17.06.2003, todo el documento.	1-14

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

17 Mayo 2004 (17.05.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

23 JUN 2004

23.06.2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

G. Esteban García

Nº de teléfono + 34 91 349

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ IB 2004/000257

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
GB 822834 A	04.11.1959	NINGUNO	-----
US 6580005 B1	17.06.2003	JP 2001151709 A KR 2001051935 A DE 10058773 A US 2003225299 A1	05.06.2001 25.06.2001 16.08.2001 04.12.2003